

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 9月27日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-295296

[ST.10/C]:

[JP2001-295296]

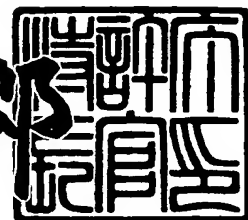
出 願 人  
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年10月15日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2002-3080331

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010659

【提出日】 平成13年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D 5/00

【発明の名称】 フッ素樹脂系艶消し塗料組成物

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 浅川 昭彦

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内

    【氏名】 山内 優

【特許出願人】

    【識別番号】 000000044

    【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100106909

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 棚井 澄雄

【代理人】

    【識別番号】 100064908

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

    【識別番号】 100101465

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100106057

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳井 則子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素樹脂系艶消し塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 架橋部位 a を有するフッ素樹脂と、 a と異なる架橋部位 b を有するフッ素樹脂と、 1 種以上の硬化剤との組み合わせからなり、該 1 種以上の硬化剤が架橋部位 a と反応する硬化剤 H a と架橋部位 b と反応する硬化剤 H b との組み合わせ、または架橋部位 a、b のいずれとも反応する硬化剤 H であり、架橋部位 a と硬化剤 H a または H の反応速度と、架橋部位 b と硬化剤 H b または H の反応速度とが互いに異なることを特徴とするフッ素樹脂系艶消し塗料組成物。

【請求項 2】 架橋部位 a を有するフッ素樹脂と、 2 種以上の硬化剤からなり、 2 種以上の硬化剤のうちの少なくとも 1 種の硬化剤の架橋部位 a に対する反応速度が、他の硬化剤の架橋部位 a に対する反応速度と異なることを特徴とするフッ素樹脂系艶消し塗料組成物。

【請求項 3】 1 つの分子内に 2 種以上の架橋部位を有するフッ素樹脂と、硬化剤との組み合わせからなり、該硬化剤が、該架橋部位の 1 つ a と反応する硬化剤 H a と、前記架橋部位 a と異なる架橋部位 b と反応する硬化剤 H b、との組み合わせ、または架橋部位 a、b のいずれとも反応する硬化剤 H を含み、架橋部位 a と硬化剤 H a または H の反応速度と、架橋部位 b と硬化剤 H b または H の反応速度とが互いに異なることを特徴とするフッ素樹脂系艶消し塗料組成物。

【請求項 4】 フッ素樹脂の数平均分子量 ( $M_n$ ) が 5 0 0 0 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフッ素樹脂系艶消し塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は艶消し塗膜を与えるフッ素樹脂系塗料組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

熱硬化性フッ素樹脂系塗料は耐候性に優れ、この特徴から、橋梁、門扉、フェ

ンス、家屋用サイディング材等の建築資材や、自動車の車体、家電製品に広く使用されている。

塗装された塗膜としては、美的観点から、光沢が要求される場合と、艶消しが要求される場合とがある。

特に近年、高級感を与えることから艶消し塗料への要望が高まってきている。

#### 【0003】

粉体塗料では、従来、このような艶消し塗料を調製する方法としては、粒子の粗い顔料を多量に添加する方法や、ポリエステル粉体塗料とアクリル粉体塗料等互いに相溶し難い塗料同士をブレンドする方法が知られている。

#### 【0004】

また、特開昭64-1770号公報には、水酸基価が $1200\text{ g eq}/10^6$ 以上のポリエステルと水酸基価が $200\sim1000\text{ g eq}/10^6$ のポリエステル及びブロックドイソシアネート系硬化剤とからなり、かつ両ポリエステルのゲル化時間の差が3分以上である粉体塗料用樹脂組成物が提案されており、特開平4-214771号公報には、酸価が $1200\text{ g eq}/10^6$ 以上の実質的にゲル化していないポリエステルA、酸価が $200\sim1000\text{ g eq}/10^6$ の実質的にゲル化していないポリエステルB及びトリグリシジルイソシアネート系硬化剤とからなり、両ポリエステルのゲル化時間の差が3分以上である粉体塗料用樹脂組成物が提案されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、粒子の粗い顔料を多量に添加する方法は、塗膜の平滑性や機械的強度が低下するという問題がある。2種類の塗料をブレンドする方法は、これをフッ素系塗料に適用する場合、これにブレンドする樹脂はフッ素樹脂に対して相溶性が低い樹脂である必要があり、従って非フッ素系樹脂から選ぶ必要がある。このため、ブレンド用樹脂の耐候性がフッ素樹脂に比べて劣るため、得られる艶消し塗料はこのブレンド樹脂に起因して耐候性の低いものにならざるを得ない。

特開昭64-1770号公報に記載の樹脂組成物も、特開平4-214771号公報に記載の樹脂組成物も、艶消し効果を発現させるために一方のポリエステ

ル樹脂の酸価または水酸基価を相当高くしているが、ポリエステルであるので、耐候性の低いものとならざるを得ない。さらに、2つの樹脂が同じ種類の官能基を有する場合、その艶消し効果は不充分となる。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような状況に鑑み、鋭意検討した結果、上記の欠点がなく、フッ素系樹脂の優れた耐候性等の特徴を損なわずに、艶消し効果に優れた塗膜が得られるフッ素樹脂系塗料組成物を見出し、本発明に到達した。

【0007】

すなわち、本発明における第1の発明の要旨は、架橋部位aを有するフッ素樹脂と、aと異なる架橋部位bを有するフッ素樹脂と、1種以上の硬化剤との組み合わせからなり、該1種以上の硬化剤が架橋部位aと反応する硬化剤Haと架橋部位bと反応する硬化剤Hbとの組み合わせ、または架橋部位a、bのいずれとも反応する硬化剤Hであり、架橋部位aと硬化剤HaまたはHの反応速度と、架橋部位bと硬化剤HbまたはHの反応速度とが互いに異なることを特徴とするフッ素樹脂系艶消し塗料組成物にある。

【0008】

また、本発明における第2の発明の要旨は、架橋部位aを有するフッ素樹脂と、2種以上の硬化剤からなり、2種以上の硬化剤のうちの少なくとも1種の硬化剤の架橋部位aに対する反応速度が、他の硬化剤の架橋部位aに対する反応速度と異なることを特徴とするフッ素樹脂系艶消し塗料組成物にある。

【0009】

更に、本発明における第3の発明の要旨は、1つの分子内に2種以上の架橋部位を有するフッ素樹脂と、硬化剤との組み合わせからなり、該硬化剤が、該架橋部位の1つaと反応する硬化剤Haと、前記架橋部位aと異なる架橋部位bと反応する硬化剤Hbと、の組み合わせ、または架橋部位a、bのいずれとも反応する硬化剤Hを含み、架橋部位aと硬化剤HaまたはHの反応速度と、架橋部位bと硬化剤HbまたはHの反応速度とが互いに異なることを特徴とするフッ素樹脂系艶消し塗料組成物にある。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明の実施の形態】

本発明において、フッ素樹脂は、フルオロオレフィン単位と架橋部位を有する単位を必須成分として含有する共重合体であり、フルオロオレフィン単位は、例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、ペンタフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のようなものを使用でき、塗膜に要求される性状、共重合体成分、硬化剤との組み合わせによって適宜選択できる。また、このフルオロオレフィン単位は1種または2種以上を使用することができる。

## 【 0 0 1 1 】

本発明において、架橋部位は硬化剤と反応して架橋構造をもたらす官能基部分を行い、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリシジル基、臭素、沃素等の活性ハロゲン、イソシアネート基、加水分解性シリル器等が挙げられる。

非ビニリデン系フッ素樹脂への架橋部位の導入方法は、架橋部位を有する単量体を共重合せしめる方法、共重合体の一部を分解せしめる方法、共重合体の官能基に架橋部位を与える化合物を反応せしめる方法等を挙げることができる。

## 【 0 0 1 2 】

架橋部位を有する単量体としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、メルカプト基、グリシジル基、またはイソシアネート基、加水分解性シリル器を有する単量体を例示できる。

例えば水酸基を有する単量体として、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のヒドロキシアルキルカルボン酸とビニルアルコールとのエステル類；ヒドロキシエチルアリルエーテル、ヒドロキシプロピルアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテル等のヒドロキシア

ルキルアリルエーテル類；ヒドロキシエチルアリルエステル、ヒドロキシプロピルアリルエステル、ヒドロキシブチルアリルエステル等のヒドロキシアルキルアリルエステル類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類等や、これらが部分的にフッ素置換された化合物等を挙げることができる。

## 【0013】

カルボキシル基を有する単量体としては、例えば、ウンデシレン酸、（メタ）アクリル酸、カルボキシルアルキルアリルエーテル等を挙げるができる。

アミド基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等を挙げるができる。

アミノ基を有する単量体としては、例えば、アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等を挙げるができる。

## 【0014】

又、グリシジル基を有する単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等を挙げることができる。

イソシアネート基を有する単量体としては、例えば、ビニルイソシアネート、イソシアネートエチルアクリレート等を挙げることができる。

上記架橋部位を与える単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性から、ビニル系或いはアリル系の化合物が好ましく用いられ、特に、ビニルエーテル系化合物が好ましい。

## 【0015】

本発明に用いるフッ素樹脂は、上記フルオロオレフィン単位と架橋部位を有する単位の他に、フッ素樹脂の融点またはガラス転移点を下げて、塗装作業性を向上させる、塗膜に適当な硬度、可撓性を付与する等の目的に応じ、上記2種の成分と共重合可能な単量体を共重合できる。

このような単量体としては、フルオロオレフィンと共重合可能であり、塗膜の耐候性を損なわないものが採用され、通常、エチレン性不飽和化合物、例えば、



エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のアルキルカルボン酸とビニルアルコールのエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル等のアルキルアリルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレン等のアルケン類等を挙げることができ、これらの単量体は、1種または2種以上を使用することができる。

## 【0016】

本発明で用いられる硬化剤としては、上記架橋部位と反応して架橋結合を形成する化合物が用いられる。

架橋部位が水酸基である場合は、硬化剤として、例えば、イソシアネート基、カルボキシル基等を有する化合物やメラミン樹脂が用いられる。

架橋部位がカルボキシル基である場合は、硬化剤として、例えば、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、グリシジル基等を有する化合物が用いられる。

架橋部位がアミノ基である場合は、硬化剤として、例えば、カルボキシル基、グリシジル基、イソシアネート基等を有する化合物が用いられる。

架橋部位がグリシジル基である場合は、硬化剤として、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、ヒドラジド基等を有する化合物が用いられる。

架橋部位がイソシアネート基である場合は、硬化剤として、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等を有する化合物が用いられる。

## 【0017】

イソシアネート基を有する化合物としては、ブロックイソシアネート化合物、例えば、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物や、これらの二量体、三量体やトリメチロールプロパン等の多価アルコールで変性したポリイソシアネート化合物等のイソシアネート化合物のイソシアネート基を $\epsilon$ -カプロラクタム、フェ

ノール、ベンジルアルコール、メチルエチルケトンオキシム等のブロック化剤でブロックした化合物が挙げられる。

#### 【0018】

カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族二塩基酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物、酸価を有するポリエステル樹脂やアクリル樹脂等が挙げられる。

グリシジル基を有する化合物としては、例えば、テレフタル酸ジグリシジルエステル、パラオキシ安息香酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアネート、スピログリコールジグリシジルーエーテル、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

水酸基を有する化合物としては、例えば、1, 4-ビス-2'-ヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、スチレン・アリルアルコール共重合体、スピログリコール、水酸基価を有するポリエステルやアクリル樹脂等が挙げられる。

その他、ジシアンジアミド及びジシアンジアミド誘導体、イミダゾール及びイミダゾール誘導体、二塩基酸ジヒドラジド、ジアミノジフェニルメタン、環状アミジン、ヒダントイン化合物等も用いることができる。

#### 【0019】

本発明の第1～第3の発明のいずれにおいても、フッ素樹脂の数平均分子量 ( $M_n$ ) は5000以上であることが好ましく、7, 000以上であることがより好ましい。

フッ素樹脂の分子量が5000未満であると、2つの架橋反応による塗膜の不均一構造ができにくくなり、艶消し塗膜が得難くなる傾向にある。

又、フッ素樹脂のフッ素含量は10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましい。更に、耐候性、艶消し塗膜形成性、塗装作業性の観点から15～40質量%であることが更に好ましい。

本発明における第1の発明においては、互いに異なる種類の架橋部位を有するフッ素樹脂、即ち、架橋部位aを有するフッ素樹脂と、架橋部位bを有するフッ

素樹脂が用いられる。

架橋部位 a と架橋部位 b は異なる種類の官能基である。

このようなフッ素樹脂は、フルオロオレフィンと、エチレン性不飽和化合物と、架橋部位 a を形成する官能基を有する単量体との共重合体と、フルオロオレフィンと、エチレン性不飽和化合物と、架橋部位 b を形成する官能基を有する単量体との共重合体とをブレンドすることで得られる。

該第 1 の発明において用いる硬化剤は、該硬化剤が架橋部位 a と反応する硬化剤 H a と架橋部位 b と反応する硬化剤 H b との組み合わせであってもよく、架橋部位 a、b のいずれとも反応する硬化剤 H であってもよい。

#### 【 0 0 2 0 】

ただし、該第 1 の発明においては、架橋部位 a と硬化剤 H a または H の反応速度と、架橋部位 b と硬化剤 H b または H の反応速度とが互いに異なっている必要がある。この反応速度の差は、架橋部位 a を有するフッ素樹脂と、硬化剤 H a または H との反応と、架橋部位 b を有するフッ素樹脂と硬化剤 H b または H との反応を例えば 1 8 0 °C というような同一温度条件で行い、ゲル化時間の差で確認することができる。

#### 【 0 0 2 1 】

また、本発明における第 2 の発明においては、架橋部位 a を有するフッ素樹脂と、2 種以上の硬化剤からなり、これらの硬化剤はいずれも架橋部位 a と反応する。しかして、2 種以上の硬化剤のうちの少なくとも 1 種の硬化剤の架橋部位 a に対する反応速度が、他の硬化剤の架橋部位 a に対する反応速度と異なることを特徴とする。

#### 【 0 0 2 2 】

更に、本発明における第 3 の発明は、2 種以上の架橋部位を有するフッ素樹脂と、硬化剤の組み合わせからなり、該硬化剤が、該架橋部位の 1 つ a と反応する硬化剤 H a と前記架橋部位 a と異なる架橋部位 b と反応する硬化剤 H b との組み合わせ、または架橋部位 a、b のいずれとも反応する硬化剤 H を含み、架橋部位 a と硬化剤 H a または H の反応速度と、架橋部位 b と硬化剤 H b または H の反応速度とが互いに異なることを特徴とする。

第 1 の発明との違いは、第 1 の発明においては、架橋部位 a、b がそれぞれ異なるフッ素樹脂中に存在していたのに対し、第 3 の発明においては、これらの架橋部位が同一のフッ素樹脂中に存在している点である。

このようなフッ素樹脂は、例えば、フルオロオレフィンと、架橋部位 a を形成する官能基を有する単量体と、架橋部位 b を形成する官能基を有する単量体と、他の単量体とを共重合することで得られる。

#### 【0023】

本発明における第 1 の発明において、架橋部位 a を有するフッ素樹脂と、架橋部位 b を有するフッ素樹脂の架橋部位の合計量と、硬化剤 H 又は硬化剤 H a と硬化剤 H b の合計量との比率が、モル比で、 $(a + b) / (H a + H b)$  が 0. 1 : 1 0 で配合することが好ましく、0. 3 : 3 で配合することがより好ましい。

又、本発明における第 2 の発明において、フッ素樹脂の架橋部位と、2 種以上の硬化剤の合計量との比率が、モル比で、0. 1 : 1 0 で配合することが好ましく、0. 3 : 3 で配合することがより好ましい。

又、本発明における第 3 の発明において、架橋部位と、該架橋部位と反応する硬化剤の合計量との比率が、モル比で、0. 1 : 1 0 で配合することが好ましく、0. 3 : 3 で配合することがより好ましい。

それぞれ架橋部位と反応する硬化剤の種類が異なる場合は、それぞれの架橋部位と、該架橋部位と反応する硬化剤の合計量が、いずれも上記範囲にあることが好ましい。

#### 【0024】

本発明における第 1 ～ 3 の発明において規定した構成のフッ素樹脂系塗料組成物を被塗装物上に均一に塗布して焼き付けると、まず、一方の架橋部位と硬化剤の組み合わせが反応して架橋構造を形成する。

次いで、ある程度構造が形成された塗膜内で他の架橋部位と硬化剤の組み合わせ間での反応が開始され、新たな架橋構造が形成されてゆく。しかし既にある程度の架橋構造が形成された中での架橋反応であるので、新たな架橋構造形成が行われると、その新たな架橋構造形成において歪みを有した不均一構造となる。この不均一構造により塗膜は艶消し塗膜となる。架橋部位と硬化剤の組み合わせ間

の反応速度の差が大きいほど艶消しとなる。

【0025】

本発明のフッ素樹脂系艶消し塗料組成物は、通常塗料組成物に使用される添加物を第三成分として配合することができる。即ち、二酸化チタン、ベンガラ、黄色酸化鉄、カーボンブラック等の無機顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン系赤色顔料、イソインドリノン系黄色顔料等の有機顔料；タルク、シリカ、炭酸カルシウム等の体質顔料；アルミ粉、ステンレス粉等の金属粉；マイカ粉やレベリング剤、紫外線吸収剤、熱劣化防止剤、発泡防止剤等の添加剤を所望により、1種または2種以上配合することができる。

【0026】

本発明のフッ素樹脂系艶消し塗料組成物は、粉体塗料組成物として好適であるが、この艶消し塗膜を生成する機構は粉体塗料のみで発現するものではなく、溶剤型塗料にも適用することができる。

粉体塗料の場合は、鉄、アルミ、銅、亜鉛或いはこれらの合金類からなる被塗物に、例えば市販の静電粉体塗装機、流動浸漬装置等によって均一に塗装した後、熱風炉、赤外炉、誘電加熱炉等で焼き付けることにより、良好な艶消し塗膜を形成することができる。

本発明のフッ素樹脂系艶消し塗料組成物は、粒子の粗い顔料を含む必要がなく、耐候性の低い非フッ素系樹脂をブレンドする必要もない。又、酸価或いは水酸基価の非常に高い樹脂とこれより酸価或いは水酸基価の低い樹脂とを組み合わせた場合のように、比較的耐候性を阻害しやすい官能基を大量に樹脂中に残す心配がなく、特に高い耐候性を要求されて用いられるフッ素樹脂塗料の耐候性を低下させずに艶消し塗膜を得られるという優れた特徴を有するものである。

【0027】

【実施例】

以下に、実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。

なお、以下の合成例、実施例、比較例において、部、%は、他に規定のない限り、質量部、質量%を示す。

(合成例1)

内容積 3 0 0 m L のステンレス製攪拌機付き耐圧反応器（耐圧 5 . 0 M P a ）に、キシレン 1 0 0 g 、シクロヘキシルビニルエーテル（CHVE）1 5 g 、イソブチルビニルエーテル（i BVE）1 0 g 、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）2 5 g 、炭酸カルシウム 1 g 及びパーブチルパーピバレート（PBPV）0 . 0 7 g を仕込み、液体窒素による固化・脱気により液中の溶存酸素を除去した。

次いで、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）5 0 g を導入して徐々に昇温し、温度 6 5 °C に維持しながら反応を続けた。

1 0 時間後、反応器を水冷して反応を停止した。この反応液を室温まで冷却した後、未反応モノマーをパージし、得られた反応液を珪藻土でろ過して固形物を除去して固形分濃度 4 8 % 、共重合体の数平均分子量 1 2 , 0 0 0 の含フッ素共重合体溶液 A - 1 を得た。

【0 0 2 8】

（合成例 2 ～ 5）

表 1 に記載のモノマー組成とした以外は合成例 1 と同様にして、含フッ素共重合体溶液 A - 2 ～ 7 を得た。

【0 0 2 9】

【表 1】

合成例		1	2	3	4	5
モノ マ ー 組 成 （%）	CTFE	50	50	50		50
	TFE				50	
	CHVE	15	15	15	15	15
	iBVE	10	10			10
	安息香酸ビニル		5	10	5	5
	Veova10		5	10	25	5
	HBVE	25	2			15
	GVE			15		5
	ウンデシレン酸				5	
固形分濃度（%）		48	47	45	44	45
数平均分子量		12,000	10,000	20,000	6,000	28,000
含フッ素共重合体溶液（呼称）		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5

【 0 0 3 0 】

T F E : テトラフルオロエチレン  
 C T F E : クロロトリフルオロエチレン  
 C H V E : シクロヘキシルビニルエーテル  
 E V E : エチルビニルエーテル  
 i B V E : イソブチルビニルエーテル  
 H B V E : 4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル  
 G V E : グリシジルビニルエーテル  
 V e o v a 1 0 : アルキルビニルエステル

【 0 0 3 1 】

(実施例 1)

含フッ素共重合体溶液 A - 1 及び A - 3 をそれぞれ 1 0 0 部、硬化剤としてアダクト B - 1 5 3 0 (ヒュルス社製、ε - カプロラクタムブロックイソシアネート、固形分 1 0 0 %) を 2 5 部と、ドデカン二酸 5 部、添加剤としてモダフロー (モンサント社製レベリング剤) 0 . 5 部、ベンゾイン 0 . 5 部、二酸化チタン 1 0 0 部、酸化安定剤としてトリデシルフォスファイト 0 . 1 部を底部抜き出し管を備えた容器に入れて、均一溶液になるまで 1 時間混合した。

得られた樹脂溶液を底部抜き出し管に接続した有機溶媒用噴霧乾燥装置 (坂本技研社製ターニング式スプレードライヤー) に通すことにより、平均粒径 1 5 μ m の球状粉体塗料を得た。

得られた粉体塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に静電塗装し、1 8 0 ° C のオーブン中で 2 0 分硬化させて塗膜を得た。

得られた塗膜について物性を評価した。その結果を表 2 に示す。

物性は以下のようにして評価した。

【 0 0 3 2 】

<表面の艶>

目視により、塗膜表面の艶消し程度を評価した。

○ : 艶消し効果が良好

△ : 艶の消え方が不充分

×：艶消し効果なし

【0033】

<耐候性>

サンシャインカーボンウェザーメータ3000時間後の、塗膜外観を目視で評価した。

○：塗膜の表面劣化がほとんど認められない

△：塗膜の表面劣化が認められる

×：著しい表面劣化、及びチョーキングが認められる

【0034】

<塗膜外観（平滑性）>

塗膜の表面状態（ブツの生成状況）を目視により評価した。

○：何ら異常が認められない

△：少しブツが認められる

×：相当量のブツが認められる

【0035】

（実施例2～6，比較例1～3）

表2に記載の成分を用いた以外は実施例1と同様にして粉体塗料（平均粒径15 $\mu$ mを得、これらを用いた以外は実施例1と同様にして静電塗装して、得られた塗膜の物性を評価した。その結果を実施例1の結果とともに表2に示す。

【0036】



【表 2】

		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
含フッ素 共重合 体溶液	A-1	100	100	100				200		
	A-2			100						
	A-3	100			200				200	200
	A-4		100							
	A-5					200	200			
	A-6									
	A-7									
硬化剤	アダクト B-1530	25	25	30			20	20		
	ドデカン 二酸	5			8	20	5		10	8
	ADH				2					
	TGIC		15							
添加剤	モダフロー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ベンゾイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	二酸化 チタン	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化安 定剤	トリデシルフォ スファイト	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
艶消し 剤	SYSYSIA 470									10
塗装 条件	焼付温度 (°C)	180	180	180	180	180	180	180	180	180
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
表面の艶		○	○	○	○	○	○	×	×	○
耐候性		○	○	○	○	○	○	○	○	×
塗装外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○

## 【0037】

アダクトB-1530：ヒュルス社製、ε-カプロラクタムブロックイソホ  
ロンジイソシアネート、固形分100%

モダフロー：モンサント社製レベリング剤

ADH：アジピン酸ジヒドラジド

TGIC：トリグリシジルイソシアネート

SYLYSIA470：富士シリシア社製 二酸化珪素系艶消し剤

## 【 0 0 3 8 】

表 2 から明らかなように、1 種類の架橋部位と 1 種類の硬化剤の組み合わせでは艶消し効果が発現せず（比較例 1，2）、艶消し剤を入れた場合は耐候性が低下するのに対し、本願発明の組成物を用いた場合は耐候性、塗装外観を低下させることなく、艶消し効果を発現できることがわかる。

## 【 0 0 3 9 】

## 【発明の効果】

本発明のフッ素樹脂系艶消し塗料組成物は上述のように互いに反応速度の異なる架橋部と硬化剤の組み合わせを用いることにより艶消し塗膜を得ているので、粒子の粗い顔料を必要とせず、又、耐候性の低い非フッ素系樹脂をブレンドする必要もなく、樹脂成分としてはフッ素樹脂だけを用いることができるので、耐候性、耐衝撃性、被塗物表面への密着性に優れた塗料となる。

又、酸化、水酸基価の異なる塗料を用いた艶消し塗料の場合のように、比較的多量の官能性基を樹脂中に残さずに済むため、充分高度の耐候性を維持できるという特徴を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フッ素系樹脂の優れた耐候性等の特徴を損なわずに、艶消し効果に優れた塗膜が得られるフッ素樹脂系成物を提供する。

【解決手段】 1つの分子内に、又は、異なる分子に2種類以上の架橋部位を有するフッ素樹脂と、硬化剤の組み合わせからなり、互いに異なる反応速度を有する架橋部位と硬化剤の組み合わせを有することを特徴とするフッ素樹脂系艶消し塗料組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 2 9 5 2 9 6
受付番号	5 0 1 0 1 4 2 1 3 4 8
書類名	特許願
担当官	清野 貴明 7 6 5 0
作成日	平成 1 3 年 1 0 月 9 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000000044
【住所又は居所】	東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号
【氏名又は名称】	旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】	100106909
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 - 2 3 - 3 O R ビル
【氏名又は名称】	棚井 澄雄

【代理人】

【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100101465
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】	100106057
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 3 丁目 2 3 番 3 号 O R ビル 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	柳井 則子

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社